

Practitioner's Docket No.: 021028-0290700
Client Reference No.: 4280US/CNT1

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

re application of: YOSHIKAZU
AMAGUCHI, et al.

Confirmation No: 3126

Application No.: 10/073,075

Group No.: 1711

Filed: February 12, 2002

Examiner: S. Berman

For: RESIN COMPOSITION COMPRISING PARTICLES

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

<u>Country</u>	<u>Application Number</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	11-228296	June 27, 2003

Date: February 13, 2004

PILLSBURY WINTHROP LLP
P.O. Box 10500
McLean, VA 22102
Telephone: (703) 905-2000
Facsimile: (703) 905-2500
Customer Number: 00909


Paul L. Sharer
Registration No. 36,004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第228296号

[ST.10/C]:

[JP1999-228296]

出 願 人

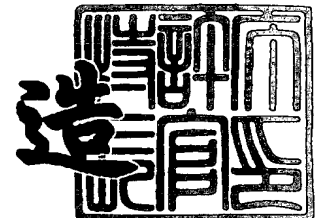
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社
日本特殊コーティング株式会社

2002年 6月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3051188

【書類名】 特許願

【整理番号】 8242

【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山建志 殿

【国際特許分類】 C08L 57/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 山口 佳一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 八代 隆郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 西脇 功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 宇加地 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本栄一

【特許出願人】

【識別番号】 592109732

【氏名又は名称】 日本特殊コーティング株式会社

【代表者】 飯田 勲

【代理人】

【識別番号】 100098213

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063577

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物及びその硬化物

【特許請求の範囲】

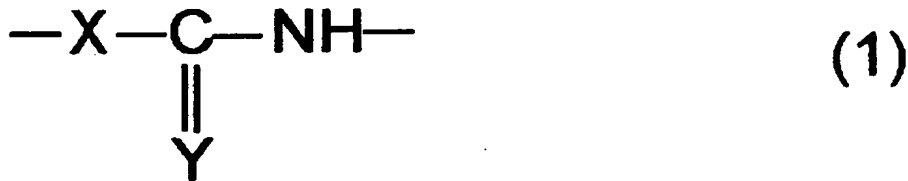
【請求項 1】 (A) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物とを結合させてなる粒子、

(B) 放射線照射により光ラジカルを発生する部位を有するオリゴマー型放射線重合開始剤、及び

(C) 分子内に 2 以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 前記有機化合物が、前記重合性不飽和基に加えて、下記式 (1) に示す基を含むものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【化 1】



【式 (1) 中、X は、NH、O (酸素原子) 又は S (イオウ原子) を示し、Y は、O 又は S を示す。】

【請求項 3】 前記有機化合物が、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも 1 を含むものである請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

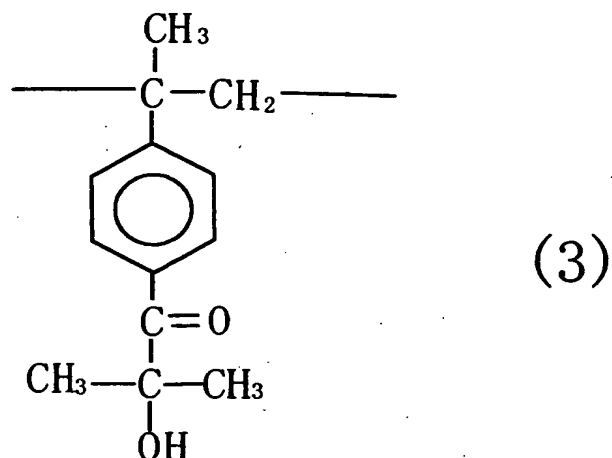
【請求項 4】 前記有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 前記 (B) オリゴマー型放射線重合開始剤の重量平均分子量が、4

0 0 ~ 1 0, 0 0 0 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】前記 (B) オリゴマー型放射線重合開始剤の繰り返し単位が、下記式 (3) に示す 2 価の有機基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 2】



【請求項 7】請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物及びその硬化物に関する。さらに詳しくは、優れた塗工性を有し、かつ各種基材〔例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等〕の表面に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた、特に、硬度と低カール性とのバランスに優れた塗膜（被膜）を形成し得る樹脂組成物並びにその硬化物に関する。本発明の樹脂組成物及びその硬化物は、例えば、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁

材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材等として好適に用いることができる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、各種基材表面の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、低カール性、密着性、透明性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた被膜を形成し得る樹脂組成物が求められている。これらの要求のうち耐擦傷性の改善を目指して、それに含有させる粒子として、コロイダルシリカを配合した材料が種々提案されている。例えば、米国特許第3, 4 5 1, 8 3 8号明細書及び米国特許第2, 4 0 4, 3 5 7号明細書は、アルコキシシランの加水分解物とコロイダルシリカを主成分とする組成物を、熱硬化型のコーティング材料として用いることを開示している。また、例えば、特公昭62-21815号公報は、コロイダルシリカの表面をメタクリロキシシランで修飾した粒子とアクリレートとの組成物を、光硬化型のコーティング材料として用いることを開示している。これらのコーティング材料の特徴は、シリカ粒子の表面を特定の有機シラン、又は特定の条件で処理することによりコーティング材料の性能を改善する点にある。しかしながら、このようなコーティング材料は、樹脂組成物としての優れた塗工性、並びに硬化被膜とした場合の優れた硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性の全てを必ずしも十分に満足するものではなかった。すなわち、塗膜の硬度を向上させるためには、硬化後、塗膜の架橋密度を上げる必要があるが、塗膜の硬度を向上させると、硬化収縮に伴う反り、カールが大きくなり、硬度と低カール性とのバランスを取るのが困難であるという問題があった。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた、特に、

硬度と低カール性とのバランスに優れた被膜を形成し得る樹脂組成物及びその樹脂組成物の硬化物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するため、鋭意研究した結果、(A) 特定の元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物（好ましくは、前記式(1)に示す基を含む特定有機化合物）とを結合させてなる粒子、(B) 特定のオリゴマー型放射線重合開始剤、及び(C) 分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有する樹脂組成物並びにその硬化物によって、上記諸特性を全て満足し、特に、硬度と低カール性とのバランスに優れたものが得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の樹脂組成物及びその硬化物を提供するものである。

【0005】

[1] (A) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物とを結合させてなる粒子、

(B) 放射線照射により光ラジカルを発生する部位を有するオリゴマー型放射線重合開始剤、及び

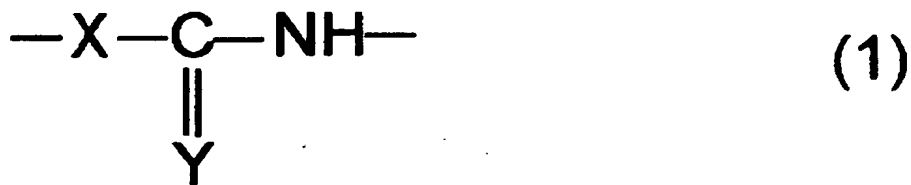
(C) 分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【0006】

[2] 前記有機化合物が、重合性不飽和基に加えて、下記式(1)に示す基を含むものである前記[1]に記載の樹脂組成物。

【0007】

【化 1】



〔式（1）中、Xは、NH、O（酸素原子）又はS（イオウ原子）を示し、Yは、O又はSを示す。〕

【0008】

〔3〕前記有機化合物が、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1を含むものである前記〔1〕又は〔2〕に記載の樹脂組成物。

【0009】

〔4〕前記有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0010】

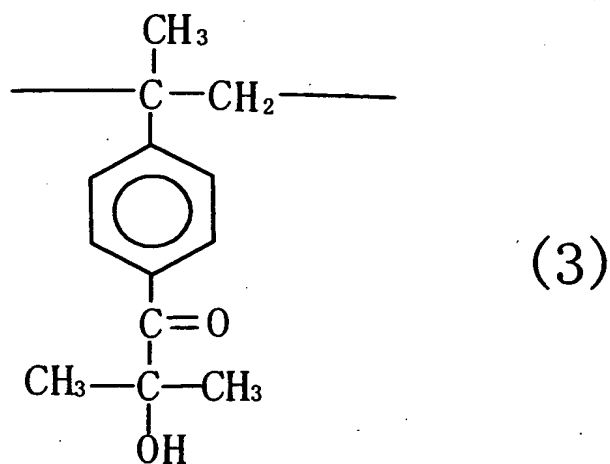
〔5〕前記（B）オリゴマー型放射線重合開始剤の重量平均分子量が、400～10,000である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0011】

〔6〕前記（B）オリゴマー型放射線重合開始剤の繰返し単位が、下記式（3）に示す2価の有機基である前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0012】

【化 2】



【0 0 1 3】

【7】前記【1】～【6】のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の樹脂組成物及びその硬化物の実施の形態を具体的に説明する。

I. 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、（A）特定の元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物（好ましくは、前記式（1）に示す基を含む特定有機化合物）とを結合させてなる粒子（以下、「架橋性粒子（A）」ということがある。）、（B）放射線照射により光ラジカル（活性ラジカル）を発生する部位を有するオリゴマー型放射線重合開始剤（以下、「オリゴマー型放射線重合開始剤（B）」ということがある。）、及び（C）分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物（以下、「化合物（C）」ということがある。）を含有することを特徴とするものである。

【0 0 1 5】

以下、本発明の樹脂組成物の各構成成分について具体的に説明する。

1. 架橋性粒子（A）

本発明に用いられる架橋性粒子（Ａ）は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物（好ましくは、前記式（１）に示す基を含む有機化合物）とを結合させてなる架橋性粒子である。

【0016】

（１）酸化物粒子

本発明に用いられる酸化物粒子は、得られる樹脂組成物の硬化被膜の無色性の観点から、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子である。

【0017】

これらの酸化物としては、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化アンチモン及び酸化セリウムを挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、シリカ、酸化アルミニウム、ジルコニア及び酸化アンチモンが好ましい。これらは１種単独で又は２種以上を組合わせて用いることができる。さらには、このような元素の酸化物粒子は、粉体状又は溶剤分散ゾルであることが好ましい。溶剤分散ゾルである場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

【0018】

酸化物粒子の数平均粒子径は、 $0.001\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ が特に好ましい。数平均粒子径が $2\mu\text{m}$ を越えると、硬化物としたときの透明性が低下したり、被膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。

【0019】

ケイ素酸化物粒子（例えば、シリカ粒子）として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業（株）製 商品名：メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル（株）製 商品名：アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子（株）製 商品名：シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製 商品名：E220A、E220、富士シリシア（株）製 商品名：SYLYSIA470、日本板硝子（株）製 商品名：SGフレーク等を挙げることができる。

【0020】

また、アルミナの水分散品としては、日産化学工業（株）製 商品名：アルミナゾルー100、-200、-520；アルミナのイソプロパノール分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150I；アルミナのトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150T；ジルコニアのトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：HXU-110JC；アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品としては、日産化学工業（株）製 商品名：セルナックス；アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、シーアイ化成（株）製 商品名：ナノテック；アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾルとしては、石原産業（株）製 商品名：SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル（株）製

の製品；酸化セリウム水分散液としては、多木化学（株）製 商品名：ニードラール等を挙げることができる。

【0021】

酸化物粒子の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状であり、好ましくは球状である。酸化物粒子の比表面積（窒素を用いた BET 比表面積測定法による）は、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。これら酸化物粒子の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

【0022】

（2）有機化合物

本発明に用いられる有機化合物は、分子内に、重合性不飽和基を含む化合物であり、さらに、前記式（1）に示す基 $[-X-C(=Y)-NH-]$ を含む特定有機化合物であることが好ましい。また、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも 1 を含むものであることが好ましい。また、この有機化合物は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

【0023】

①重合性不飽和基

有機化合物に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げることができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0024】

②前記式(1)に示す基

特定有機化合物に含まれる前記式(1)に示す基 $[-X-C(=Y)-NH-]$ は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の6種である。これらの基は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1つとを併用することが好ましい。

前記式(1)に示す基 $[-X-C(=Y)-NH-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

【0025】

③シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

有機化合物は、分子内にシラノール基を有する化合物(以下、「シラノール基含有化合物」ということがある)又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物(以下、「シラノール基生成化合物」ということがある)であることが好ましい。このようなシラノール基生成化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、すなわち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

シラノール基又はシラノール基生成化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子と結合する構成単位である。

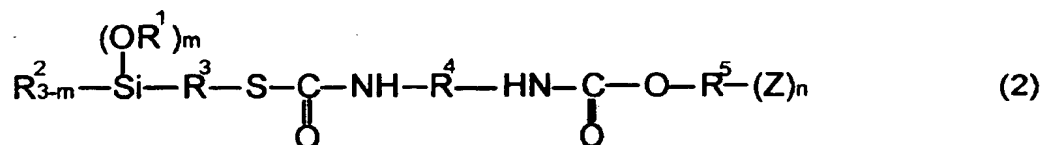
【0026】

④好ましい態様

有機化合物の好ましい具体例としては、例えば、下記式(2)に示す化合物を挙げることができる。

【0027】

【化3】



【0028】

式(2)中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよいが、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで m は1～3の整数である。

【0029】

$[(R^1O)_m R^2_{3-m} Si -]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

【0030】

R^3 は C_1 から C_{12} の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。そのような有機基としては例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。これらのうち好ましい例は、メチレン、プロピレン、シクロヘキシレン、フェニレン等である。

【0031】

また、 R^4 は2価の有機基であり、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量76から500の2価の有機基の中から選ばれる。例えば、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の2価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ポリフェニレン等の2価の芳香族基；及びこれらのアル

キル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。また、これら 2 価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、カーボネート結合、さらには前記式 (1) に示す基を含むこともできる。

【0032】

R^5 は $(n+1)$ 価の有機基であり、好ましくは鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

【0033】

Z は活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する 1 価の有機基を示す。例えば、アクリロイル (オキシ) 基、メタアクリロイル (オキシ) 基、ビニル (オキシ) 基、プロペニル (オキシ) 基、ブタジエニル (オキシ) 基、スチリル (オキシ) 基、エチニル (オキシ) 基、シンナモイル (オキシ) 基、マレエート基、アクリルアミド基、メタアクリルアミド基等を挙げることができる。これらの中でアクリロイル (オキシ) 基及びメタアクリロイル (オキシ) 基が好ましい。また、 n は好ましくは 1 ~ 20 の正の整数であり、さらに好ましくは 1 ~ 10、特に好ましくは 1 ~ 5 である。

【0034】

本発明で用いられる有機化合物の合成は、例えば、特開平 9 - 100111 号公報に記載された方法を用いることができる。すなわち、(イ) メルカプトアルコキシシランと、ポリイソシアネート化合物と、活性水素基含有重合性不飽和化合物との付加反応により行うことができる。また、(ロ) 分子中にアルコキシシリル基及びイソシアネート基を有する化合物と、活性水素含有重合性不飽和化合物との直接的反応により行うことができる。さらに、(ハ) 分子中に重合性不飽和基及びイソシアネート基を有する化合物と、メルカプトアルコキシシラン又はアミノシランとの付加反応により直接合成することもできる。

【0035】

前記式 (2) に示す化合物を合成するためには、これらの方法のうち (イ) が好適に用いられる。より詳細には、例えば、

(a) 法 ; まずメルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物とを反

応させることで、分子中にアルコキシシリル基、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 基及びイソシアネート基を含む中間体を形成し、次に中間体中に残存するイソシアネートに対してヒドロキシ基含有重合性不飽和化合物を反応させて、この不飽和化合物を $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を介して結合させる方法、

(b) 法；まずポリイソシアネート化合物とヒドロキシ基含有重合性不飽和化合物とを反応させることで分子中に重合性不飽和基、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基、及びイソシアネート基を含む中間体を形成し、これにメルカプトアルコキシシランを反応させてこのメルカプトアルコキシシランを $[-S-C(=O)-NH-]$ 基を介して結合させる方法、

等を挙げることができる。さらに両者の中では、マイケル付加反応による重合性不飽和基の減少がない点で (a) 法が好ましい。

【0036】

前記式 (2) に示す化合物の合成において、イソシアネート基との反応により $[-S-C(=O)-NH-]$ 基を形成することができるアルコキシシランの例としては、アルコキシシリル基とメルカプト基を分子中にそれぞれ 1 個以上有する化合物を挙げることができる。このようなメルカプトアルコキシシランとしては、例えば、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、メルカプトプロピルトリフェノキシシラン、メルカプトプロピルトリブトキシシラン等を挙げることができる。これらの中では、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ましい。また、アミノ置換アルコキシシランとエポキシ基置換メルカプタンとの付加生成物、エポキシシランと α, ω -ジメルカプト化合物との付加生成物を利用することもできる。

【0037】

有機化合物を合成する際に用いられるポリイソシアネート化合物としては鎖状飽和炭化水素、環状飽和炭化水素、芳香族炭化水素で構成されるポリイソシアネート化合物の中から選ぶことができる。

【0038】

このようなポリイソシアネート化合物の例としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン等を挙げることができる。これらの中で、2, 4-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、等が好ましい。これらは1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0039】

有機化合物の合成において、前記ポリイソシアネート化合物と付加反応により $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を介し結合できる活性水素含有重合性不飽和化合物の例としては、分子内にイソシアネート基との付加反応により $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を形成できる活性水素原子を1個以上有し且つ重合性不飽和基を1個以上含む化合物を挙げることができる。

【0040】

これらの活性水素含有重合性不飽和化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオ

キシプロピル（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルフォスフェート、4－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。また、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物を用いることができる。これらの化合物の中では、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が好ましい。

これらの化合物は1種単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0041】

（3）架橋性粒子（A）の製造方法

本発明の架橋性粒子（A）の製造方法としては特に制限はないが、例えば、前記酸化物粒子及び有機化合物を反応させることを挙げることができる。酸化物粒子は、通常の保管状態で粒子表面に吸着水として水分を含むことが知られており、また、水酸化物、水和物等のシラノール基生成化合物と反応する成分が少なくとも表面にあると推定される。従って、架橋性粒子（A）製造時においては、シラノール基生成化合物と酸化物粒子とを混合し、加熱、攪拌処理することにより製造することも可能である。なお、有機化合物が有するシラノール基生成部位と、酸化物粒子とを効率よく結合させるため、反応は水の存在下で行われることが好ましい。ただし、有機化合物がシラノール基を有している場合は水はなくてもよい。従って、この架橋性粒子（A）は、酸化物粒子及び有機化合物を少なくとも混合する操作を含む方法により製造することができる。

【0042】

以下、架橋性粒子（A）の製造方法について詳細に説明する。

酸化物粒子への有機化合物の結合量は、架橋性粒子（A）（酸化物粒子及び有機化合物の合計）を 100 重量%として、好ましくは 0.01 重量%以上であり、さらに好ましくは 0.1 重量%以上、特に好ましくは 1 重量%以上である。酸化物粒子に結合した有機化合物の結合量が 0.01 重量%未満であると、組成物中における架橋性粒子（A）の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。また、架橋性粒子（A）製造時の原料中の酸化物粒子の配合割合は、前述のように、好ましくは 5～99 重量%であり、さらに好ましくは 10～98 重量%である。

【0043】

以下、シラノール基生成化合物として、前記式（2）に示すアルコキシシリル基含有化合物（アルコキシシラン化合物）を例にとり、架橋性粒子（A）の製造方法をさらに詳細に説明する。

架橋性粒子（A）製造時においてアルコキシシラン化合物の加水分解で消費される水の量は、1 分子中のケイ素上のアルコキシ基の少なくとも 1 個が加水分解される量であればよい。好ましくは加水分解の際に添加、又は存在する水の量は、ケイ素上の全アルコキシ基のモル数に対し 3 分の 1 以上であり、さらに好ましくは全アルコキシ基のモル数の 2 分の 1 以上 3 倍未満である。完全に水分の存在しない条件下でアルコキシシラン化合物と酸化物粒子とを混合して得られる生成物は、酸化物粒子表面にアルコキシシラン化合物が物理吸着した生成物であり、そのような成分から構成される架橋性粒子（A）を含有する組成物の硬化物においては、高硬度及び耐擦傷性の発現の効果は低い。

【0044】

架橋性粒子（A）製造時においては、前記アルコキシシラン化合物を別途加水分解操作に付した後、これと粉体酸化物粒子又は酸化物粒子の溶剤分散ゾルを混合し、加熱、攪拌操作を行う方法；又は、前記アルコキシシラン化合物の加水分解を酸化物粒子の存在下で行う方法；また、他の成分、例えば、（D）重合開始剤等の存在下、酸化物粒子の表面処理を行う方法等を選ぶことができる。この中では、前記アルコキシシラン化合物の加水分解を酸化物粒子の存在下で行う方法が好ましい。架橋性粒子（A）製造時、その温度は、好ましくは 0℃以上 150

℃以下であり、さらに好ましくは20℃以上100℃以下である。また、処理時間は通常5分から24時間の範囲である。

【0045】

架橋性粒子(A)製造時において、粉体状の酸化物粉体を用いる場合、前記アルコキシシラン化合物との反応を円滑に且つ均一に行わせることを目的として、有機溶剤を添加してもよい。そのような有機溶剤としては、前記酸化物粒子の溶剤分散ゾルの分散媒として用いたものと同じものを用いることができる。これらの溶剤の添加量は反応を円滑、均一に行わせる目的に合う限り特に制限はない。

【0046】

架橋性粒子(A)原料として溶剤分散ゾルを用いる場合、溶剤分散ゾルと、有機化合物とを少なくとも混合することにより製造することができる。ここで、反応初期の均一性を確保し、反応を円滑に進行させる目的で、水と均一に相溶する有機溶剤を添加してもよい。

【0047】

また、架橋性粒子(A)製造時において、反応を促進するため、触媒として酸、塩又は塩基を添加してもよい。酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フタル酸、マロン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸；メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和有機酸を、塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩酸塩、テトラブチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩を、また、塩基としては、例えば、アンモニア水、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の1級、2級又は3級脂肪族アミン、ピリジン等の芳香族アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキシド類等を挙げることができる。

【0048】

これらの中で好ましい例は、酸としては、有機酸、不飽和有機酸、塩基としては3級アミン又は4級アンモニウムヒドロキシドである。これらの酸、塩又は塩基の添加量は、アルコキシシラン化合物100重量部に対して、好ましくは0。

0.01重量部から1.0重量部、さらに好ましくは0.01重量部から0.1重量部である。

【0049】

また、反応を促進するため、脱水剤を添加することも好ましい。

脱水剤としては、ゼオライト、無水シリカ、無水アルミナ等の無機化合物や、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、テトラエトキシメタン、テトラブトキシメタン等の有機化合物を用いることができる。中でも、有機化合物が好ましく、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル等のオルトエステル類がさらに好ましい。

なお、架橋性粒子（A）に結合したアルコキシシラン化合物の量は、通常、乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、空气中で110℃から800℃までの熱重量分析により求めることが出来る。

【0050】

架橋性粒子（A）の樹脂組成物中における配合量は、組成物〔架橋性粒子（A）及び化合物（C）の合計〕を100重量%として、5～90重量%配合することが好ましく、10～70重量%がさらに好ましい。5重量%未満であると、硬化物としたときの硬度が不十分となることがあり、90重量%を超えると、硬化しない（膜にならない）ことがある。なお、架橋性粒子（A）の量は、固形分を意味し、架橋性粒子（A）が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その配合量には溶剤の量を含まない。

【0051】

2. オリゴマー型放射線重合開始剤（B）

本発明に用いられるオリゴマー型放射線重合開始剤（B）は、放射線照射により光ラジカル（活性ラジカル）を発生する部位を有し、その繰り返し単位が前記式（3）に示す2価の有機基であるオリゴマー型放射線重合開始剤である。このオリゴマー型放射線重合開始剤（B）は組成物を硬化塗膜にしたときの、硬度と低カール性とのバランスを向上させるために好適に用いられる。

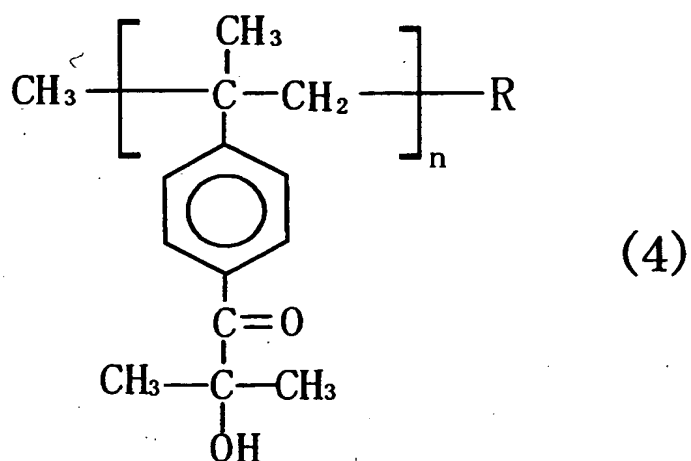
オリゴマー型放射線重合開始剤（B）としては、放射線照射により光ラジカルを発生する部位を有するものであれば、特に制限はないが、例えば、その重量平均分子量が、400～10,000であるものが好ましい。400未満であると

、低カール性が十分でなくなることがあり、10,000を超えると、硬度が十分でなくなることがある。

また、オリゴマー型放射線重合開始剤 (B) の具体例としては、下記式 (4) に示すオリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン) を挙げることができる。

【0052】

【化4】



【0053】

前記式 (4) 中、R は、一価の基、好ましくは一価の有機基、n は、2~45 の整数をそれぞれ示す。

【0054】

また、必要に応じて、オリゴマー型放射線重合開始剤 (B) 以外の重合開始剤 (D) を添加することができる。

【0055】

オリゴマー型放射線重合開始剤 (B) 以外の重合開始剤 (D) としては、放射線照射により活性ラジカル (光ラジカル) を発生させる化合物 (放射線重合開始剤)、熱的に活性ラジカル種を発生させる化合物 (熱的重合開始剤) を挙げることができる。

【0056】

オリゴマー型放射線重合開始剤（B）以外の放射線重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等を挙げるができる。

【0057】

光重合開始剤の市販品としては、例えば、チバスペシャルティケミカルズ（株）製 商品名：イルガキュア184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、商品名：ダロキュア1116、1173、BASF（株）製 商品名：ルシリンLR8953、LR8893、UCB社製 商品名：ユベクリルP36等を挙げるができる。

【0058】

本発明の樹脂組成物を硬化させる場合、必要に応じて熱的重合開始剤も併用することができる。好ましい熱的重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化

合物を挙げることができる。

具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0059】

本発明に用いられるオリゴマー型放射線重合開始剤 (B) の配合量は、組成物 [架橋性粒子 (A) 及び化合物 (C) の合計] 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部配合することが好ましく、0.1 ~ 10 重量部が、さらに好ましい。0.01 重量部未満であると、硬化時に硬化が十分でないことがあり、20 重量部を超えると、硬化物としたときに硬度が十分でなくなることがある。

【0060】

本発明において、オリゴマー型放射線重合開始剤 (B) は、単独で供給されるもの、他の光開始剤、又はアクリルモノマーとの混合物として供給されるもののいずれも用いることができる。

【0061】

前記式 (3) に示すオリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン) の市販品としては、フラテツリ ランベルティ社製 商品名: エザキュア KIP150 (CAS-No. 163702-01-0、 $n=4\sim6$)、KIP65LT (KIP150 及びトリプロピレングリコールジアクリレートの混合物)、KIP100F (KIP150 及び 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの混合物)、KT37、KT55 (以上、KIP150 及びメチルベンゾフェノン誘導体の混合物)、KTO46 (KIP150、メチルベンゾフェノン誘導体、及び 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドの混合物)、KIP75/B (KIP150 及び 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンの混合物) 等を挙げることができる。

【0062】

3. 化合物 (C)

本発明に用いられる化合物 (C) は、分子内に 2 以上の重合性不飽和基を含む化合物である。この化合物 (C) は組成物の成膜性を高めるために好適に用いら

れる。化合物 (C) としては重合性不飽和基を 2 以上含むものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ) アクリルエステル類、ビニル化合物類を挙げることができる。この中では、(メタ) アクリルエステル類が好ましい。

【0063】

以下、本発明に用いられる化合物 (C) の具体例を列挙する。

(メタ) アクリルエステル類としては、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、エチレングルコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングルコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングルコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングルコールジ (メタ) アクリレート、ビス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、及びこれらの出発アルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ (メタ) アクリレート類、分子内に 2 以上の (メタ) アクリロイル基を有するオリゴエステル (メタ) アクリレート類、オリゴエーテル (メタ) アクリレート類、オリゴウレタン (メタ) アクリレート類、及びオリゴエポキシ (メタ) アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ (メタ) アクリレートが好ましい。

【0064】

ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0065】

このような化合物 (C) の市販品としては、例えば、東亜合成 (株) 製 商品名：アロニックス M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1231、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬 (株) 製 商品名：KAYARA D D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄社化学 (株) 製 商品名：ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A等を挙げることができる。

【0066】

本発明に用いられる、化合物 (C) の配合量は、組成物 [架橋性粒子 (A) 及び化合物 (C) の合計] を 100 重量%として、10~95 重量%配合することが好ましく、30~90 重量%がさらに好ましい。10 重量%未満であると、硬化物としたときに硬度が不十分となることがあり、95 重量%を超えると、硬化

物としたときに低カール性が不十分となることがある。

なお、本発明の組成物中には、化合物（C）の外に、必要に応じて、分子内に重合性不飽和基を1つ有する化合物を含有させてもよい。

【0067】

4. 上記以外の配合成分

本発明においては、必要に応じて、増感剤、架橋性粒子（A）以外の酸化物粒子、各種添加剤等の上記以外の種々の配合成分を配合することができる。以下、その例を列挙する。

（1）増感剤

増感剤としては、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を挙げることができる。この増感剤の市販品としては、日本化薬（株）製 商品名：KAYACURE DMBI、EPA等を挙げることができる。

【0068】

（2）架橋性粒子（A）以外の酸化物粒子

架橋性粒子（A）以外の酸化物粒子としては、例えば、重合性不飽和基を有する有機化合物と結合していない酸化物粒子等を挙げることができる。

【0069】

（3）各種添加剤

添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、無機系充填材、有機系充填材、フィラー、濡れ性改良剤、塗膜面改良剤等を挙げることができる。

【0070】

酸化防止剤の市販品としては、チバスペシャルティケミカルズ（株）製 商品名：イルガノックス1010、1035、1076、1222等を挙げることができる。紫外線吸収剤としては、チバスペシャルティケミカルズ（株）製 商品名

：チヌビンP、234、320、326、327、328、213、400、住友化学工業（株）製 商品名：スミソープ110、130、140、220、250、300、320、340、350、400等を挙げることができ、光安定剤の市販品としては、チバススペシャルティケミカルズ（株）製 商品名：チヌビン292、144、622LD、三共化成工業（株）製 商品名：サノールLS-770、765、292、2626、1114、744等を挙げることができ、シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができ、これらの市販品としては、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製 商品名：SH6062、SZ6030、信越シリコーン（株）製 商品名：KBE903、KBM803等を挙げることができ、老化防止剤の市販品としては、住友化学工業（株）製 商品名：アンチゲンW、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW等を挙げることができる。

【0071】

(4) 上記以外の添加剤

上記以外の添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブテン／スチレンブロック共重合体、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマー又はオリゴマー等を挙げることができる。

【0072】

本発明の組成物は被覆材として好適であり、被覆の対象となる基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよく、コーティング方法は、通常のコーティング方法、例えばディップ

ングコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンコート、刷毛塗り等を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後、通常 $0.1 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0073】

本発明の組成物は、塗膜の厚さを調節するために、溶剤で希釈して用いることができる。例えば、被覆材として用いる場合の粘度は、通常 $0.1 \sim 50,000 \text{ mPa} \cdot \text{秒} / 25^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{秒} / 25^\circ\text{C}$ である。

【0074】

5. 組成物の硬化方法

本発明の組成物は、熱及び／又は放射線によって硬化させることができる。

熱による場合、その熱源としては、例えば、電気ヒーター、赤外線ランプ、熱風等を用いることができる。

放射線による場合、その放射線の線源としては、組成物をコーティング後短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はないが、例えば、赤外線の線源として、ランプ、抵抗加熱板、レーザー等を、また可視光線の線源として、日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、また紫外線の線源として、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を、また電子線の線源として、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線及びガンマ線の線源として、例えば、 Co^{60} 等の核分裂物質を挙げることができ、ガンマ線については加速電子を陽極へ衝突させる真空管等を利用することができる。これら放射線は1種単独で又は2種以上を同時に又は一定期間をおいて照射することができる。

【0075】

II. 硬化物

本発明の硬化物は、前記樹脂組成物を種々の基材、例えば、プラスチック基材

にコーティングして硬化させることにより得ることができる。具体的には、組成物をコーティングし、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で揮発成分を乾燥させた後、上述の、熱及び／又は放射線で硬化処理を行うことにより被覆成形体として得ることができる。熱による場合の好ましい硬化条件は $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、 10 秒 ~ 24 時間の範囲内で行われる。放射線による場合、紫外線又は電子線を用いることが好ましい。そのような場合、好ましい紫外線の照射光量は $0.01 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ J} / \text{cm}^2$ である。また、好ましい電子線の照射条件は、加圧電圧は $10 \sim 300 \text{ KV}$ 、電子密度は $0.02 \sim 0.30 \text{ mA} / \text{cm}^2$ であり、電子線照射量は $1 \sim 10 \text{ Mrad}$ である。

【0076】

本発明の硬化物は、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた、特に、硬度と低カール性とのバランスに優れた特徴を有しているので、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材等として好適に用いられる。

【0077】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において、部、％は特に記載しない限り、それぞれ重量部、重量％を示す。

また、本発明において「固形分」とは、組成物から溶剤等の揮発成分を除いた部分を意味し、具体的には、組成物を 120°C のホットプレート上で 1 時間乾燥して得られる残渣物（不揮発成分）を意味する。

【0078】

有機化合物の合成

合成例 1

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン 7.8 部、ジブチルスズジラウレート 0.2 部からなる溶液に対し、イソフロンジイソシアネート 20

6部を攪拌しながら50℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間攪拌した。これにペンタエリスリトールトリアクリレート71.4部を30℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間加熱攪拌することで有機化合物(S1)を得た。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な 2550 cm^{-1} の吸収ピーク及びイソシアネート基に特徴的な 2260 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、新たに、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基に特徴的な 1660 cm^{-1} のピーク及びアクリロイル基に特徴的な 1720 cm^{-1} のピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロイル基と $[-S-C(=O)-NH-]$ 基、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を共に有する有機化合物(特定有機化合物)が生成していることを示した。

【0079】

合成例 2

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン38.4部、ジブチルスズジラウレート0.2部からなる溶液に対し、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン38.7部を攪拌しながら50℃で1時間かけて滴下後、70℃で3時間加熱攪拌した。これに2-ヒドロキシエチルアクリレート22.7部を30℃で1時間かけて滴下後、60℃で10時間加熱攪拌することで有機化合物(S2)を得た。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0080】

架橋性粒子(A)の製造

以下、架橋性粒子(A)の製造例を、製造例1～製造例4に示し、その結果を表1にまとめて示す。

製造例 1

窒素気流下、合成例1で合成した有機化合物(S1)8.7部、メチルエチルケトンシリカゾル(日産化学工業(株)製、商品名:MEK-ST、数平均粒子径 $0.022\text{ }\mu\text{m}$ 、シリカ濃度30%)91.3部、イソプロパノール0.2部及びイオン交換水0.1部の混合液を、80℃、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.4部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで無色

透明の架橋性粒子 (A) 分散液 (分散液 a) を得た。分散液 a をアルミ皿に 2 g 秤量後、120℃のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、35%であった。

【0081】

製造例 2

窒素気流下、合成例 2 で合成した有機化合物 (S2) 8.3 部、前記メチルエチルケトンシリカゾル (MEK-ST) 91.7 部及びイオン交換水 0.8 部の混合液を、80℃、3 時間で攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 4.9 部を添加し、さらに1時間同一温度 (80℃) で加熱攪拌することで半透明の架橋性粒子 (A) 分散液 (分散液 b) を得た。この分散液 b の固形分含量を製造例 1 と同様に求めたところ 34%であった。

【0082】

製造例 3

合成例 1 で合成した有機化合物 (S1) 4.8 部、イソプロパノールアルミナゾル (住友大阪セメント (株) 製、商品名: AS-150I、数平均粒子径 0.013 μ m、アルミナ濃度 15%) 95.2 部、p-メトキシフェノール 0.01 部、及びイオン交換水 0.1 部の混合液を 60℃で3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1.0 部を添加し、さらに1時間同温度で加熱攪拌することで架橋性粒子 (A) 分散液 (分散液 c) を得た。この分散液 c の固形分含量を製造例 1 と同様に求めたところ 19%であった。

【0083】

製造例 4

合成例 1 で合成した有機化合物 (S1) 8.2 部、トルエンジルコニアゾル (数平均粒子径 0.01 μ m、ジルコニア濃度 30%) 91.8 部、イオン交換水 0.1 部の混合液を、60℃、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1.3 部とメチルエチルケトン 41.2 部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで架橋性粒子 (A) 分散液 (分散液 d) を得た。この分散液 d の固形分含量を製造例 1 と同様に求めたところ 25%であった。

【0084】

【表 1】

	製造例			
	1	2	3	4
架橋性粒子 (A) 分散液	a	b	c	d
有機化合物				
S 1	8. 7		4. 8	8. 2
S 2		8. 3		
酸化物粒子ゾル				
P 1	9 1. 3	9 1. 7		
P 2			9 5. 2	
P 3				9 1. 8
イオン交換水	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1
イソプロパノール	0. 2			
メチルエチルケトン				4 1. 2
オルト蟻酸メチルエステル	1. 4	4. 9	1. 0	1. 3
p-メトキシフェノール			0. 0 1	
固形分含量 (%)	3 5	3 4	1 9	2 5
原料中の酸化物粒子の割合 (%)	7 6	7 7	7 2	7 7

P 1 : メチルエチルケトンシリカゾル (酸化物濃度 3 0 %)

P 2 : イソプロパノールアルミナゾル (酸化物濃度 1 5 %)

P 3 : トルエンジルコニアゾル (酸化物濃度 3 0 %)

【 0 0 8 5 】

組成物の調製例

以下、本発明の組成物の調製例を実施例 1 ～ 4、及び比較例 1 ～ 2 に示す。

また、各成分の配合重量比を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

実施例 1

5 0 0 c c ナスフラスコ中に製造例 1 で製造した分散液 a 1 5 1 部 (架橋性粒子 5 3 部、分散媒 (溶剤) メチルエチルケトン (M E K))、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 3. 5 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 2 3. 5 部を添加、混合した後、ロータリーエバポレーターを用いて液量が 1 3 1 部になるまで減圧濃縮した後、メチルイソブチルケトン (M I B K) 1 2 2 部、オリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン) 4 部を 5 0 ℃ で 2 時間攪拌することで均一な溶液の組成物を得た。この調製作業は紫外線を遮蔽した部屋内で行った。この組成物の固形分含

量を製造例 1 と同様に求めたところ、4 0 %であった。

【0 0 8 7】

実施例 2

乾燥空気気流下、紫外線を遮蔽した容器中において、製造例 2 で製造した分散液 b 1 5 6 部（架橋性粒子 5 3 部、分散媒メチルエチルケトン（MEK））、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 3 . 5 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 2 3 . 5 部、シクロヘキサノン 5 5 部、オリゴ（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-（1-メチルビニル）フェニル）プロパノン） 4 . 5 部を 5 0 °C で 2 時間攪拌することで均一な溶液の組成物を得た。この組成物の固形分含量を製造例 1 と同様に求めたところ、4 0 %であった。

【0 0 8 8】

実施例 3、4

表 2 に示す組成に変えたこと以外は実施例 2 と同様の操作により、実施例 3、4 の各組成物を得た。

【0 0 8 9】

比較例 1、2

表 2 に示す組成に変えたこと以外は実施例 1 と同様の操作により、比較例 1、2 の各組成物を得た。

【0 0 9 0】

比較例 3

表 2 に示す組成に変えたこと以外は実施例 2 と同様の操作により、比較例 3 の組成物を得た。

【0 0 9 1】

硬化物の評価

本発明の組成物の効果を明らかにするため、上記組成物を用いて塗布、乾燥、光照射して得られた硬化物の評価を行った。以下にその評価方法を示す。また、評価結果を表 2 に示す。

【0 0 9 2】

1. 塗布、乾燥、硬化条件

表 2 の実施例 1 ～ 4 及び比較例 1、2 においては、基材上にバーコーターを用いて、乾燥膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した後、 80°C の熱風式乾燥機中で 3 分間乾燥後、コンベア式水銀ランプを用いて $1\text{ J}/\text{cm}^2$ の光量で照射後、 25°C で、24 時間保管後評価した。

【0093】

2. 基材

鉛筆硬度試験においてはガラス板を、また、耐スチールウール擦傷性、密着性評価の評価においては、厚さが $188\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを、カール試験では $100\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムを用いた。

【0094】

3. 評価法

・鉛筆硬度：

JIS K5400 に準拠し、ガラス基板上で硬化させた被膜を評価した。

・密着性 (%)：

JIS K5400 における碁盤目セロハンテープ剥離試験に準拠し、 1 mm 角、計 100 個の碁盤目における残膜率で評価した。

・耐スチールウール (SW) 擦傷性：

テスター産業 (株) 製 学振型耐磨耗試験機を、 500 g 荷重をかけた #000 スチールウールにて 30 往復し、試験した塗膜面の傷つき状態を目視にて評価した。傷なしの場合を 0、1 ～ 10 本の傷がある場合を Δ 、10 本を超える傷がある場合を \times とした。

・カール試験：

本発明の組成物を $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの PET 上に前述の塗布、硬化条件で製膜直後、カッターナイフで $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 片に切り出し、 25°C 相対湿度 50% にて 24 時間放置後、4 つの角の基準面からのそり量 (単位 mm) の平均値を求めた。

【0095】

【表 2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
架橋性粒子(A)							
分散液 a から溶剤を除いたもの	53				53	53	
分散液 b から溶剤を除いたもの		53					53
分散液 c から溶剤を除いたもの			53				
分散液 d から溶剤を除いたもの				78			
重合性不飽和基含有化合物(C)							
M1	23.5	23.5	23.5	13	23.5	23.5	
M2	23.5	23.5	23.5	9	23.5	23.5	47.0
オリゴマ型放射線重合開始剤(B)							
KIP150	4.0	4.5	7.5	4.5			
放射線重合開始剤(D)							
R1			1.0			0.9	0.9
R2						0.9	0.9
R3					4.0		
有機溶剤							
MEK	31	103	18	91	31	31	98
トルエン				143			
MIBK	122				122	122	
イソプロパノール			226				
シクロヘキサノン		55	62				55
合 計	257.0	262.0	414.5	338.5	257.0	254.8	254.8
不揮発成分含量(%)	40	40	26	31	40	40	40
硬化物物性							
鉛筆硬度	8H	8H	8H	8H	7H	8H	6H
密着性 (%)	100	100	100	100	100	100	100
耐 SW 擦傷性	○	○	○	○	○	○	○
カール (mm)	10	10	15	9	35	40	10

M1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

M2 : ペンタエリスリトールトリアクリレート

KIP150 : オリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)

R1 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

R2 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1

R3 : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパン-1-オン

【0096】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によって、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた、特に、硬度と低カール性とのバランスに優れた被膜を形成し得る樹脂組成物及びその樹脂組成物の

硬化物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた、特に、硬度と低カール性とのバランスに優れた被膜を形成し得る樹脂組成物及びその樹脂組成物の硬化物を提供する。

【解決手段】（Ａ）ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物とを結合させてなる粒子、

（Ｂ）放射線照射により光ラジカルを発生する部位を有するオリゴマー型放射線重合開始剤、及び

（Ｃ）分子内に２以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592109732]

1. 変更年月日 1992年 3月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 日本特殊コーティング株式会社
2. 変更年月日 2001年 5月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1
氏 名 日本特殊コーティング株式会社